Besetzung und Adhäsionsarbeit von Oberflächen fester organischer Verbindungen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin

von

Elfriede Schoon

aus Schneidemühl

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 12. 1939

Tag der Promotion: 29. 4. 1940

Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W 35

N 4

Referenten: Professor Dr. Thiessen
Professor Dr. Günther

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Die vorliegende Arbeit erschien gleichzeitig in der „Zeitschrift für Elektrochemie“ 46, 170 bis 181 (1940).

Einleitung und Problemstellung.

Enthält eine organische Substanz im Verbande ihres Moleküls polare und nicht polare Gruppen, so ist nicht von vornherein zu entscheiden, welche von diesen die Oberfläche besetzen[1]). Da der stoffliche Aufbau der Grenzfläche Erscheinungen wie Anziehung oder Abstoßung von Flüssigkeiten (z. B. Hydrophilie oder Hydrophobie), Anfärbung, Adsorption, Reaktionsweise bestimmt, ist seine Kenntnis — und womöglich Beeinflussung — von sehr hoher Bedeutung.

Wertvolle und zuverlässige Aufschlüsse darüber vermittelt die Beugung von Elektronen an Oberflächen[2]). Dies Verfahren stellt indes hohe Anforderungen an die experimentellen Hilfsmittel und ist auch an gewisse Voraussetzungen über die äußere Ausbildung der Objekte gebunden. Ergänzungen dieses Verfahrens durch andere einfache Methoden sind daher erwünscht. Als mögliche Grundlage erscheint dabei unter anderem die Messung der Adhäsionsarbeit[3]). Die bisher dabei gewonnenen Resultate streuen zwar, lassen aber die Möglichkeit erkennen, das Verfahren auszubauen.

Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit solcher Methoden erfolgt zunächst am besten an einfachen,

---

[1]) P. A. Thiessen, Angew. Chem. **51**, 318 (1938). P. A. Thiessen u. E. Beger, Kolloid-Ztschr. **89**, 175 (1939).

[2]) P. A. Thiessen u. Th. Schoon, Ztschr. physikal. Chem. (B) **36**, 216 (1937). Vgl. ferner die zusammenfassende Darstellung bei Th. Schoon, Ztschr. Elektrochem. **44**, 498 (1938); Metallwirtschaft **17**, 203 (1938).

[3]) Siehe z. B. N. K. Adam und G. Jessop, Journ. Chem. Soc. London **127**, 1863 (1925).

gut charakterisierten Modellsubstanzen. In erster Linie kommen dafür geradkettige Verbindungen aus der Reihe der aliphatischen Verbindungen in Frage. Diese haben den Vorteil, daß durch verhältnismäßig geringe Veränderungen im Molekül (z. B. Einführung einer COOH-Gruppe) die Oberfläche grundlegend geändert werden kann, ohne daß sich der Kristallbau wesentlich unterscheidet[1]). Weiterhin sind diese Substanzen als Grundsysteme einer wichtigen Gruppe von Kolloiden, den Seifen und Waschmitteln, von speziellem Interesse.

Die Problemstellung wäre demnach so zu präzisieren: Die Adhäsionsarbeit von Wasser an der Oberfläche eines Paraffineinkristalls muß mit derjenigen verglichen werden, die der gleiche Kristall ergäbe, wenn seine Oberfläche statt aus den für den Paraffincharakter spezifischen CH_3-Gruppen aus COOH-Gruppen aufgebaut wäre. Dies entspricht jedoch einer aliphatischen Carbonsäure mit gestreckter Kette, die in ihrem Kristall COOH-Gruppen in die Oberfläche streckt. Es sind also die (001)-Flächen (Blättchenebenen) von Einkristallen eines Paraffins, einer Mono- und Dicarbonsäure zu untersuchen und vergleichen. Die Polarität solcher Oberflächen wird ausschließlich durch ihre Besetzung bestimmt; diese müssen daher charakteristische und bei unterschiedlicher Besetzung völlig verschiedene Adhäsionsarbeiten aufweisen.

Bei einer langkettigen Fettsäure, z. B. Stearinsäure, sollte ferner geprüft werden, ob das Lösungsmittel — polar oder nicht polar — einen Einfluß auf die Besetzung der Oberfläche nimmt.

Theoretische Grundlagen.

Als Maß für die Polarität einer Oberfläche gelte die Adhäsionsarbeit, d. h. diejenige Arbeit, die aufgewendet werden muß, um eine Flüssigkeit gegen die molekularen Anziehungskräfte (also senkrecht) von der Oberfläche einer festen Substanz zu entfernen. An der Bestimmung dieser Größe ist schon viel gearbeitet worden, so von Laplace, Dupré,

[1]) Th. Schoon, Ztschr. physikal. Chem. (B) **39**, 385 (1938).

Young, Lord Rayleigh, Quincke, Adam u. a.[1]). Voraussetzungen und Folgerungen dieser Untersuchungen stellen sich zusammenfassend folgendermaßen dar:

Zwei verschiedene Phasen mit den Oberflächenspannungen σ_1 und σ_2 haben im Kontakt eine Grenzflächenspannung $\sigma_{1,2}$. Die Bestimmung von $\sigma_{1,2}$ ergibt sich aus der folgenden Überlegung: Bei der Trennung der Phase I in zwei Oberflächen mit je 1 cm² neuer Fläche muß die Arbeit $2\,\sigma_1$ aufgewendet werden; entsprechend beträgt diese Arbeit für die Phase II $2\sigma_2$. Werden jetzt die Oberflächen der Phase I denen der Phase II bis zur Berührung genähert, so wird für jede Einheit neuer Grenzfläche die Adhäsionsarbeit (W_A) gewonnen — z. B. in Form von Benetzungswärme. Im vorliegenden Fall beträgt die gesamte Adhäsionsarbeit $2 \cdot W_A$. Danach ist also die Arbeit:

$$2\,\sigma_1 + 2\,\sigma_2 - 2\,W_A$$

geleistet worden, die jedoch identisch mit der Grenzflächenspannung $\sigma_{1,2}$ zu setzen ist. Die Duprésche Gleichung wird also:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2 - W_A \qquad (1)$$

bzw. als Definitionsgleichung für die Adhäsionsarbeit:

$$W_A = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}\,. \qquad (2)$$

Die Adhäsionsarbeit einer festen und einer flüssigen Phase wäre zu schreiben:

$$W_A = \sigma_f + \sigma_{fl} - \sigma_{f,fl}\,. \qquad (3)$$

Dieser Ausdruck für die Adhäsionsarbeit enthält jedoch noch zwei Größen, die bisher experimentell nicht zu bestimmen sind: σ_f und $\sigma_{f,fl}$.

Durch Einführung des Kontaktwinkels ϑ, den die flüssige Phase mit der festen Oberfläche bildet, läßt sich nach dem Vorgehen von Young[1]) die Differenz $\sigma_f - \sigma_{f,fl}$ durch eine leicht meßbare

[1]) Th. Young, Philos. Magazine **1805**, 165.

Größe ersetzen. Im Berührungspunkt B dreier Phasen befindet sich σ_f, σ_{fl} und $\sigma_{f,fl}$ im Gleichgewicht, sofern ein konstanter Berührungswinkel ϑ existiert. σ_f ist bemüht, ϑ zu verkleinern; σ_{fl} ist bestrebt, die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche zu vergrößern; $\sigma_{f,fl}$ kann mit σ_f gleichsinnig oder ungleichsinnig wirken. An Figur 1 läßt sich leicht ableiten, daß gelten muß:

$$\sigma_f = \pm \sigma_{f,fl} + \sigma_{fl} \cdot \cos \vartheta . \tag{4}$$

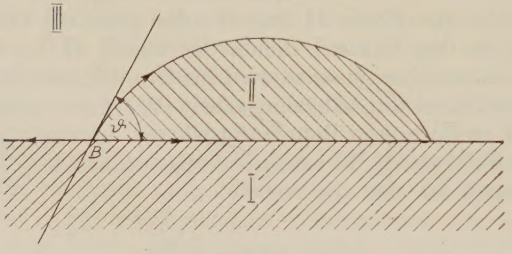


Fig. 1.
I feste, *II* flüssige und *III* gasförmige Phase.

Man sieht jetzt, daß ein Kontaktwinkel ϑ nur entstehen kann, wenn $\sigma_f \pm \sigma_{f,fl} < \sigma_{fl}$ bleibt. Nach der Schreibweise von Young gilt:

$$\sigma_f = \sigma_{f,fl} + \sigma_{fl} \cdot \cos \vartheta . \tag{5}$$

$\sigma_{f,fl}$ ist positiv, wenn es auf eine Verkleinerung der benetzten Fläche hinwirkt, negativ, wenn eine Vergrößerung der Berührungsfläche angestrebt wird.

Kombiniert man die Youngsche Beziehung mit der Duprés chen Gleichung (1), so wird:

$$\left.\begin{aligned} W_A &= \sigma_{fl} + (\sigma_f - \sigma_{f,fl}) = \sigma_{fl} + \sigma_{fl} \cdot \cos \vartheta , \\ W_A &= \sigma_{fl} (1 + \cos \vartheta) . \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die Adhäsionsarbeit ist also aus dem Kontaktwinkel ϑ, d. h. dem Winkel, der sich bei der Berührung einer Flüssigkeit mit einer festen Oberfläche bildet, leicht zu berechnen, da σ_{fl} für jede Flüssigkeit einer Konstante ist, falls Löslichkeit ausgeschlossen wird. Messungen dieses Benetzungswinkels sind in der Literatur vielfach bekannt gewor-

den. Ablett[1]) und Adam und Jessop[2]) z. B. benutzten dynamische Methoden. Bei anderen Verfahren werden die Randwinkel von Tropfen oder haftenden Luftblasen gemessen[3]). Formeln zur Berechnung aus dem Radius und dem Volumen kleiner Tropfen sind von Mack[4]), ferner von Talmud und Lubman[5]) aus Radius und Höhe angegeben worden. Die Methodik ist allgemein im Zusammenhang mit der Flotation[6]) gut ausgebildet worden. Jedoch wurde zu den Messungen bisher meist polykristallines Material herangezogen, so daß sehr selten saubere, definierte Oberflächen vorliegen. Demgemäß streuen die Werte in der Literatur oft stark, denn nur an natürlich gewachsenen Einkristallen mit gut ausgebildeten Ebenen kann eine regelmäßige Verteilung der Bausteine in der Oberfläche und damit ein flächenhaft stetiger Verlauf der Grenzflächenenergie, für die W_A ein Maß ist, vorausgesetzt werden. Derartige Einkristalle mit guten Flächen sind nicht leicht zu erhalten. Die zur Verfügung stehenden Flächen haben durchweg nur geringe Ausdehnungen; bei diesen ist am besten die Tropfen- oder Blasenmethode zur Bestimmung von ϑ anwendbar, die auch hier benutzt wird.

Herstellung des Kristallmaterials.

Zur Untersuchung gelangten folgende Substanzen:

1. Paraffin $C_{30}H_{62}$ } (001)-Fläche enthält notwen-
2. Paraffin $C_{31}H_{64}$ } dig CH_3-Gruppen.
3. Cetylpalmitat $CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot OOC \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$. (001)-Fläche enthält notwendig CH_3-Gruppen.

---

[1]) R. Ablett, Philos. Magazine **46**, 244 (1923).

[2]) N. K. Adam und G. Jessop, Journ. Chem. Soc. London **127**, 1863 (1925).

[3]) O'Kane, Westgate, Glover und Lowry, Bulletin **39**, New Hampshire Agricultural Experiment Station (1930). Taggart, Taylor und Ince, Am. Inst. Mining Met. Engrs. Techn. Pub. **1929**, 204. F. E. Bartell und E. J. Merrill, Journ. Physical Chem. **36**, 1178 (1932).

[4]) G. L. Mack, Journ. Physical Chem. **40**, 159 (1936).

[5]) D. Talmud und N. M. Lubman, Ztschr. physikal. Chem. (A), **148**, 227 (1930).

[6]) W. Petersen, Schwimmaufbereitung, 1936. W. H. Coghill und C. O. Anderson, Journ. Physical Chem. **22**, 237 (1918).

4. Stearinsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_{16}COOH$. (001)-Fläche kann von CH_3- oder COOH-Gruppen besetzt sein.
5. Dicarbonsäure $COOH \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$. (001)-Fläche enthält notwendig COOH-Gruppen.
6. Dicarbonsäure $COOH \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$. (001)-Fläche enthält notwendig COOH-Gruppen.

Diese Verbindungen fallen meist sehr fein kristallin aus. Eine gewisse Rolle spielt die Länge der Kohlenstoffkette: je länger sie ist, desto kleiner werden die Einzelkristalle. Weiter ist von ausschlaggebendem Einfluß auf die Größe der Kristallindividuen der Reinheitsgrad der Substanz. Es erwies sich deshalb als unerläßlich, die von Schering und Kahlbaum als puriss. bezogenen Substanzen extrem zu reinigen, insbesondere auch Homologe möglichst weitgehend zu entfernen. Vergleichende Kristallisationsversuche an gereinigter und gekaufter Substanz unter identischen Kristallisationsbedingungen zeigen deutliche Unterschiede, die bei den Dicarbonsäuren besonders stark sind.

Als Reinigungsmethoden wurden verwendet:

Fraktionierte Destillation im Hochvakuum, entweder der Substanz selbst [Paraffine, Dicarbonsäure $COOH \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$] oder der Ester [Stearinsäure, Dicarbonsäure $COOH \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$].

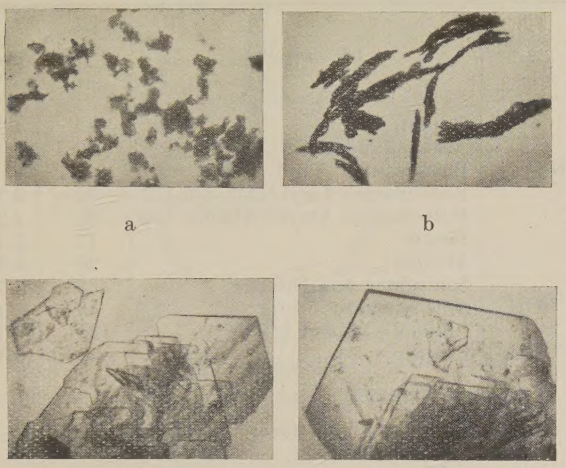
Die aus Verbrennungsanalysen erhaltenen C- und H-Werte[1]) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den theoretischen überein. Die letzten Verunreinigungen können also nur noch aus Spuren Homologer bestehen. In Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte der gereinigten Substanzen denen, die in der Literatur angegeben sind, gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Substanz	Fp	Fp (Literatur)
$C_{30}H_{62}$	66,5°	66,1°
$C_{31}H_{64}$	69,2°	68,1°
$C_{16}H_{33} \cdot OOC \cdot C_{15}H_{31}$	54,0°	53°—54°
$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$	69,8°	69,2°—71,5°
$COOH \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$	123,5°	123°—124°
$COOH \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$	125,0°	118°—124°

[1]) Im Laboratorium Schöller ausgeführt.

Große Kristalle wurden durch langsames Abkühlen verdünnter Lösungen erhalten. Versuche, sie aus der Schmelze oder durch Sublimation herzustellen, schlugen fehl. Bei dem verwendeten Verfahren hat vor allem das Lösungsmittel einen ausschlaggebenden Einfluß. Die lange bekannte Regel, daß aus Lösungsmitteln, die einen ähnlichen molekularen Aufbau wie der gelöste Stoff aufweisen, meist die besten Kristalle anfallen, wurde auch hier annähernd bestätigt gefunden, besonders deut-



a b

c d

Fig. 2.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Größe der Kristallite von Cetylpalmitat.

a) aus Alkohol, b) aus Aceton,
c) aus Essigester, d) aus buttersaurem Amyl.

lich z. B. bei Cetylpalmitat und den Dicarbonsäuren (Figur 2).

Tabelle 2 enthält die zur Kristallisation günstigsten Bedingungen, unter denen sehr gute Kristallindividuen erhalten wurden.

Das Isolieren der einzelnen Kristalle aus den Lösungen erwies sich manchmal als schwierig. Es mußte beachtet werden, daß 1. nachträglich keine Mutterlauge auskristallisierte und die Oberfläche

verschlechterte, 2. die meist sehr dünnen Blättchen nicht zerstört wurden, 3. ein Zusammenkleben der Einzelkristalle zu Paketen verhindert wurde. Besonders bei den Paraffinen, bei denen die meisten Kristalle noch Interferenzfarben aufweisen, traten diese Komplikationen ein. Man kann sich z. B. so helfen, daß man die Lösung mit den Kristallen über große Bogen Filtrierpapier verteilt und sofort mit Waschmitteln nachspritzt.

Tabelle 2.

Substanz	Lösungsmittel	1 g Subst. in cm³ Lösungsmittel	Abkühlungszeit und Temp.-Bereich des Versuches
$C_{30}H_{62}$	Heptan	40	4 Tage; 60°—20°
$C_{31}H_{64}$	Aceton+Heptan 1:1	90	7 Tage; 60°— 4°
$C_{16}H_{33} \cdot OOC \cdot C_{15}H_{31}$	Buttersaures Amyl	7,7	4 Tage; 60°—20°
	Buttersaures Amyl+Alkohol 1:2	30	4 Tage; 60°— 4°
	Buttersaures Amyl+Alkohol 1:3	30	4 Tage; 60°— 4°
$C_{17}H_{35}COOH$	Benzol	17	5 Tage; 60°— 4°
	Alkohol	20	3 Tage; 60°—20°
	Schlechter aus Eisessig	25	3 Tage; 60°—20°
$COOH \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$	Ameisensäure	43,3	8 Tage; 50°— 4°
	Alkohol+Wasser 1:1	120	6 Tage; 60°— 4°
$COOH \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$	Eisessig	70	10 Tage; 40°—20°

Beschreibung der benutzten Versuchsanordnung.

Die zur Messung der Kontaktwinkel benutzte Anordnung zeigt Figur 3. Die Kristalle wurden mit verdünnter Zaponlack- oder Cohesan-Lösung auf einen Nickelobjektträger aufgebracht, der mittels Schliff in einer engen Versuchskammer eingesetzt war. Aus einer Mikrobürette konnte ein kleiner Tropfen Wasser auf die Kristalloberfläche gebracht werden, bzw. nach Füllung der Versuchskammer mit Wasser eine Luftblase. Zur Aufnahme dieser sehr kleinen Tropfen und Blasen (maximal 1 mm ⌀) wurde die gesamte Kammer in den Strahlengang eines waagerecht gestellten Mikroskops mit Photoeinrichtung gebracht. Beleuchtet wurde mit parallelem Licht einer Bogenlampe (Figur 4). Eine wenigstens in der Bildmitte verzerrungsfreie Figur — alle normalen Objektive und Okulare ergaben Kissenverzeichnung — wurde mit folgen-

den Optiken erhalten: Glyptar (Objektiv) und Photookular (9fach) oder Mikrotar (Objektiv) und Photookular (6fach).

Methodisches. Meßfehler.

Die Kristalle wurden sorgfältig unter einem Mikroskop ausgewählt; auf glatte Oberflächen und gleichmäßige Auslöschung im polarisierten Licht

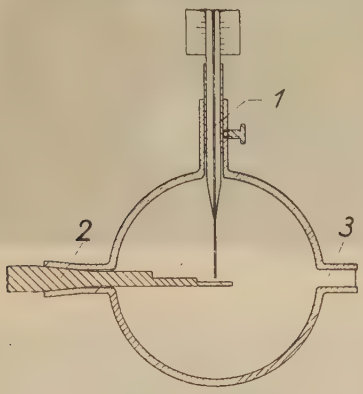


Fig. 3.
Versuchskammer.
1 Mikrobürette, *2* Objektträger, *3* Beobachtungsfenster.

wurde besonders geachtet, da Unebenheiten in der Oberfläche den Wert von ϑ erheblich verändern können. Bei der Tropfenmethode muß weiterhin

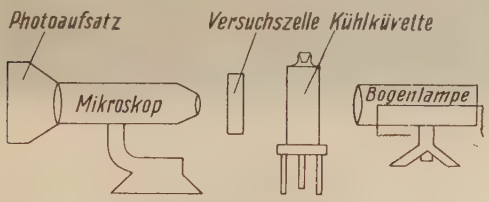
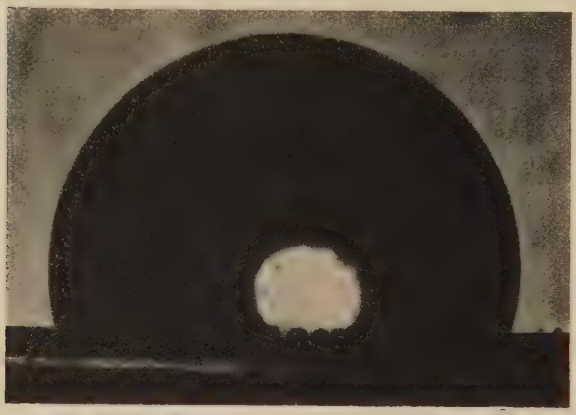


Fig 4.
Gesamtanordnung.

die Aufnahme innerhalb 30″ nach dem Aufbringen des Tropfens beendet sein, da sich sonst trotz Sättigung der Kammer mit Wasserdampf der Randwinkel durch Verdunsten veränderte, entgegen den Be-

funden anderer Autoren[1]). Bei der Blasenmethode hingegen blieb der Benetzungswinkel über Tage konstant. Figuren 5 bis 7 zeigen Bilder von Blasen



a

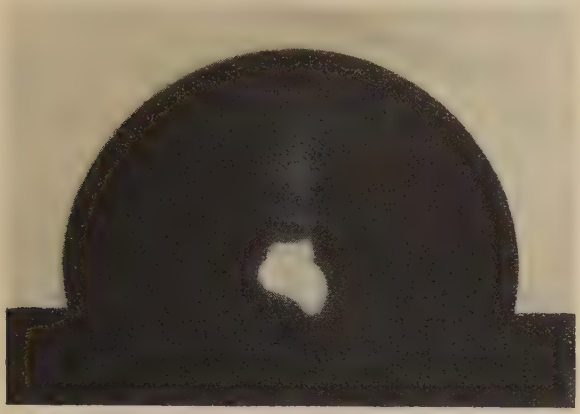
b

Fig. 5.
Cetylpalmitat.
a) Tropfen, b) Blase.

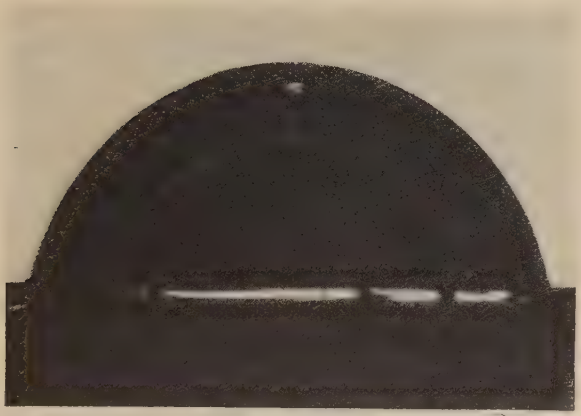
und Tropfen auf den Einkristalloberflächen. Die Vermessung geschah nach nochmaliger ca. 5facher Vergrößerung mit Hilfe eines Spiegellineals. Man

[1]) E. Kneen und W. W. Benton, Journ. Physical Chem. **41**, 1196 (1937).

erhält dadurch die Normale im Berührungspunkt. Der Winkel der Normalen zur Kristalloberfläche wurde mit einem Winkelmesser auf $0{,}1^0$ genau



a



b

Fig. 6.
Stearinsäure.
a) Tropfen, b) Blase.

gemessen. ϑ findet man dann leicht durch Addition bzw. Subtraktion des gemessenen Winkels zu 90^0.

Die durch das Meßverfahren erreichte Genauigkeit dürfte bei mehrmaliger Messung $\pm 0{,}5^0$ nicht

übersteigen. Maximale Abweichung vom Mittel ist 1,2°. In einigen Fälle wurde ϑ auch nach den von Mack[1]), angegebenen Formeln, die er unter Voraussetzung idealer Kugelgestalt sehr kleiner Tropfen aufstellte, berechnet:

1. Nach $\operatorname{tg} \vartheta = \frac{h}{x}$, wobei h die Höhe und x den Radius der Berührungsfläche des Tropfens bedeuten.

2. Nach einem numerischen Verfahren aus Volumen, Radius und Höhe des Tropfens. Die direkt gemessenen und berechneten Werte stimmen völlig überein.

Bereits von Agnes Pockels[2]) ebenso von allen späteren Forschern ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß zwei verschiedene Benetzungswinkel zu unterscheiden sind, nämlich diejenigen, die sich beim Vordringen („advancing") und beim Zurückweichen („receding") der Flüssigkeit auf der Oberfläche einstellen. Diese Hysterese macht sich bei den dynamischen Methoden (Platten-, Stab- und Zylindermethode) stark bemerkbar. Nach Bartell und Hatch[3]) können die Unterschiede der beiden Winkel bis zu 90° betragen. Als Grund für das Auftreten dieser Hysterese ist nach Adam[4]) die Reibung der Flüssigkeit an der festen Oberfläche anzusehen, die man dadurch eliminieren kann, daß über $\cos \vartheta_{adv}$ und $\cos \vartheta_{rec}$ gemittelt wird. Bei Winkeln zwischen 45° und 135° ist es zulässig, die Winkel selbst zu mitteln. Bei den Messungen nach der statischen Methode sollte sich jedoch sogleich der Gleichgewichtswinkel (Mittel zwischen ϑ_{adv} und ϑ_{rec}) einstellen, dies wurde auch teilweise experimentell bestätigt[4]), [5]).

Es erschien notwendig, diese Vorstellung für jede Substanz nochmals zu prüfen. Dazu wurde

[1]) G. L. Mack und D. A. Lee, Journ. Physical Chem. **40**, 169 (1936).

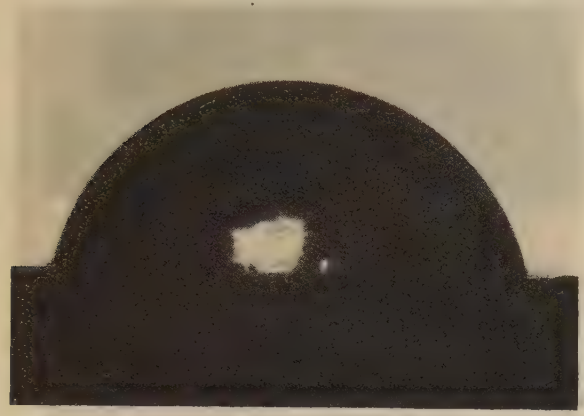
[2]) A. Pockels, Physikal. Ztschr. **15**, 39 (1914).

[3]) F. E. Bartell und G. B. Hatch, Journ. Physical Chem. **39**, 11 (1935).

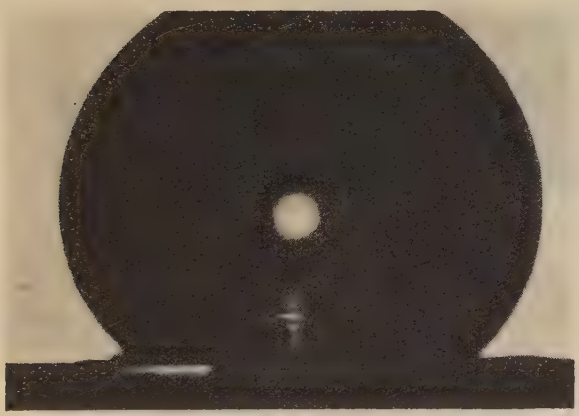
[4]) Siehe z. B. N. K. Adam und G. Jessop, Journ. Chem. Soc. London **127**, 1863 (1925).

[5]) R. Ablett, Philos. Magazine **46**, 244 (1923).

entweder die Zelle so weit geneigt, daß sich der Tropfen langsam über die Oberfläche vorwärts bewegte, wobei auf der einen Seite ϑ_{adv}, auf der



a

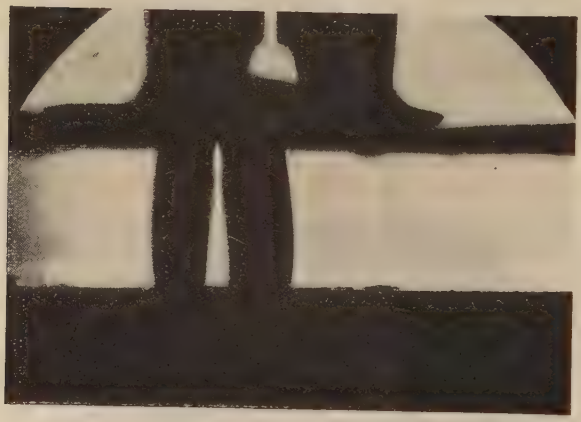


b

Fig. 7.
Dicarbonsäure $HOOC(CH_2)_{14} \cdot COOH$.
a) Tropfen, b) Blase.

anderen Seite ϑ_{rec} auftritt. Oder in anderen Fällen wurde der Tropfen von oben mit einem Paraffinkristall, der auf einem Glasträger befestigt war, zusammengedrückt [advancing(Vorrück-)Winkel], da-

a



b

c

Fig. 8.
a) „advancing“ Winkel, b) „receding“ Winkel,
c) Gleichgewichtswinkel.

nach zurückweichen lassen [receding (Rückzug-) Winkel] und schließlich durch Entfernen des Paraffinkristalls der Gleichgewichtswinkel wiederhergestellt. (Figuren 8a, b, c).

Außer der Hysterese kann auch die Schwerkraft eine Veränderung von ϑ bewirken. Jedoch wurde in Übereinstimmung mit Bartell und Zuidema[1]) sowie Mack[2]) und Nutall[3]) gefunden, daß bei Tropfen unter 1 mm ∅ die Erdanziehung keinen merklichen Einfluß zeigt. Die Unterschiede in ϑ zwischen liegenden und hängenden Tropfen lagen innerhalb der Fehlergrenzen.

Ergebnisse.

Zunächst wurden die Benetzungswinkel am Objektträger (also einer polykristallinen Ni-Schicht) sowie an einer dünnen Schicht von Cohesan gemessen, hauptsächlich damit die Fälle gleich erkannt werden konnten, in denen der Tropfen bzw. die Blase sich nur teilweise auf dem Kristall befunden hatte. Es stellte sich heraus, daß die Gleichgewichtswinkel nach der Tropfenmethode identisch mit den Werten von ϑ_{adv} waren, wie bereits von anderen Autoren beobachtet wurde[2]), [4]),[5]). Die ϑ-Werte nach der Blasenmethode entsprachen immer den „Rückzug-Winkeln". Es wurde daher geschlossen, daß die „Rückzug-Winkel" bzw. die Werte der Blasenmethode den für eine einmal benetzt gewesene Oberfläche charakteristischen Randwinkel darstellen, die „Vorrück-Winkel" die noch nicht benetzte Oberfläche, die noch mit einer Luftschicht bedeckt ist, charakterisieren.

In den folgenden Tabellen 3 und 4 sind die ϑ-Werte für die benetzte Oberfläche, die nach der Blasenmethode gefunden wurden, mit einem Kreuz versehen, die übrigen Werte sind an Tropfen ge-

---

[1]) F. E. Bartell und H. H. Zuidema, Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 1449.

[2]) G. L. Mack, Journ. Physical Chem. **40**, 159 (1936).

[3]) W. H. Nutall, Soc. Chem. Ind. **39**, 671 (1920).

[4]) E. Kneen und W. W. Benton, Journ. Physical Chem. **41**, 1196 (1937).

[5]) G. L. Mack und D. A. Lee, Journ. Physical Chem. **40**, 169 (1936).

Tabelle 3.

Vers.-Nr.	Substanz	ϑ	ϑ (Mittel)
1	Metallträger (Ni)	27,9°	27,0°
2	,,	26,8°	
3	,,	22,8°	
4	,,	29,5°	
5	,,	27,9°	
6	,,	27,0°	
7	Cohesan	51,7°	52,6°
8	,,	51,7°	
9	,,	50,8°	
10	,,	54,3°	
11	,,	50,4°	
12	,,	55,5°	
13	,,	48,9°	
14	,,	52,2°	
15	,,	51,7°	
16	,,	58,2°	
17	,,	52,3°	
18	,,	53,5°	

Tabelle 4.

Vers.-Nr.	Substanz	ϑ Trockene Oberfläche	ϑ Benetzte Oberfläche
19	$C_{30}H_{62}$ aus Chinolin		106,6+
20	,, ,, ,,		111,0+
21	,, ,, ,,	102,8+	
22	,, ,, ,,	102,0+	
23	,, ,, ,,	105,5+	
24	,, ,, ,,	104,7+	
25	,, ,, ,,	100,4+	
26	,, ,, ,,	103,1+	
27	,, ,, ,,	98,6	96,7
28	,, ,, ,,	97,6	94,9
29	$C_{30}H_{62}$ aus Heptan	108,4	104,8
30	,, ,, ,,	109,5	120,4
31	,, ,, ,,		107,7+
32	,, ,, ,,		108,9+
33	,, ,, ,,		107,8+
34	,, ,, ,,		105,2+
35	,, ,, ,,	107,2+	
36	,, ,, ,,	107,9+	
37	,, ,, ,,	108,1+	
38	,, ,, ,,	104,6+	
39	,, ,, ,,	99,7+	
40	,, ,, ,,	98,7+	
41	,, ,, ,,	105,9+	
42	,, ,, ,,	108,4+	
43	,, ,, ,,	103,2+	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Vers.-Nr.	Substanz	ϑ Trockene Oberfläche	ϑ Benetzte Oberfläche
44	$C_{30}H_{62}$ aus Heptan	107,3+	
45	„ „ „	102,6	101,5
46	„ „ „	104,1	106,95
47	„ „ „	101,7	101,8
48	„ „ „	103,15	103,3
49	„ „ „	100,8	102,9
50	„ „ „	101,5	99,3
51	„ „ „	107,4	98,2
52	Cetylpalmitat		112,2+
53	„		111,1+
54	„		101,9+
55	„		101,5+
56	„		112,3+
57	„		107,6+
58	„	101,8+	
59	„	101,9+	
60	„	103,3+	
61	„	99,0+	
62	„	101,2+	
63	„	101,25+	
64	„	108,0+	
65	„	108,0+	
66	„	108,0+	
67	„	110,45+	
68	„	111,8+	
69	„	109,9+	
70	„	110,15+	
71	„	106,2 +	
72	„	108,8+	
73	Stearinsäure aus Toluol		104,6+
74	„ „ „		106,0+
75	„ „ „		105,1+
76	„ „ „		103,7+
77	„ „ „		109,2+
78	„ „ „		105,8+
79	„ „ „		106,2+
80	„ „ „		105,1+
81	Stearinsäure aus Benzol	101,9+	
82	„ „ „	106,1+	
83	„ „ „	103,1+	
84	„ „ „	102,2+	
85	„ „ „	102,7+	
86	„ „ „	102,4+	
87	„ „ „	101,3+	
88	„ „ „	100,4+	
89	„ „ „	103,4+	
90	„ „ „	105,0+	
91	Stearinsäure aus Alkohol	100,2+	
92	„ „ „	99,8+	
93	„ „ „	98,9+	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Vers.-Nr.	Substanz	ϑ Trockene Oberfläche	ϑ Benetzte Oberfläche
94	Stearinsäure aus Alkohol	98,4+	
95	„ „ „	102,65	94,1
96	„ „ „	102,5	95,1
97	„ „ „	99,0+	
98	„ „ „	99,25+	
199	Stearinsäure aus Eisessig	102,2+	
100	„ „ „	100,6+	
101	„ „ „	101,6+	
102	„ „ „	104,2+	
103	„ „ „	98,45+	
104	„ „ „	99,7+	
105	„ „ „	99,1+	
106	Dicarbonsäure $(COOH)_2(CH_2)_{14}$		43,7+
107	„		48,2+
108	„		42,5+
109	„		40,7+
110	„		35,2+
111	„		35,6+
112	„		36,8+
113	„		37,0+
114	„		46,7+
115	„		50,1+
116	„		55,1+
117	„		45,6+
118	„		44,5+
119	„		41,3+
120	„		50,3+
121	„		42,8+
122	„		40,7+
123	„		37,8+
124	„		38,2+
125	„		36,5+
126	„	73,3+	
127	„	71,0+	
128	„	71,8+	
129	„	73,3+	
130	„	71,6+	
131	„	69,7+	
132	„	70,95+	
133	„	79,9+	
134	„	81,1+	
135	„	71,25+	
136	„	70,95+	
137	„	69,85+	
138	„	74,2+	
139	„	68,5	43,25
140	„	77,1	49,6
141	„	65,4	45,9
142	„	67,2	41,3
143	„	65,3	52,4

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Vers.-Nr.	Substanz	ϑ Trockene Oberfläche	ϑ Benetzte Oberfläche
144	Dicarbonsäure $(COOH)_2(CH_2)_{14}$	68,0	54,2
145	(aufgeschmolzen)		44,8+
146	„		49,7+
147	„		46,9+
148	„		41,4+
149	Dicarbonsäure $(COOH)_2(CH_2)_{16}$		44,5+
150	„		55,0+
151	„		42,6+
152	„		44,0+
153	„		47,3+
154	„		45,3+
155	„		47,3+
156	„		47,2+
157	„		46,3+
158	„		44,7+
159	„	85,8	44,7
160	„	90,0	49,0
161	„	70,3+	
162	„	77,1+	
163	„	84,0+	
164	„	87,3+	
165	„	80,5+	
166	„	83,6+	
167	„		32,6+
168	(aufgeschmolzen)		30,6+
169	„		36,2+
170	„		34,1+
171	„		39,3+
172	„		40,0+
173	„		41,6+
174	„		41,2+
175	„		42,9+
176	„		36,4+
177	„		45,0+
178	„		40,6+

messene „Rückzug-Winkel“. Entsprechend sind unter den Werten für die trockene Oberfläche die sogenannten Gleichgewichtswinkel der Tropfenmethode ebenfalls mit Kreuz versehen, während die übrigen „Vorrück-Winkeln“ zugehören.

Tabelle 5 enthält die aus den Mittelwerten für ϑ errechneten Adhäsionsarbeiten. Zur Berechnung von W_A mußte notwendig noch $\sigma_{fl} = \sigma_{HO_2}$ gegeben sein. Es war nicht sicher auszuschließen, daß die eigentlich konstante Oberflächenspannung des Wassers durch Löslichkeit oder Bildung mono-

Tabelle 5.

Substanz	ϑ (Mittel)	Mittlerer Fehler von ϑ	W_A erg/cm²	Fehler von W_A in %
$C_{30}H_{62}$	104,15°	± 1,5°	55,0	3,3
$C_{31}H_{64}$	104,14°	± 0,65°	55,0	1,5
Cetylpalmitat . . .	106,50°	± 0,94°	52,2	2,2
Stearinsäure (unpolarem Lösungsmitt.)	104,12°	± 0,51°	55,05	1,1
Stearinsäure (polarem Lösungsmittel)	99,75°	± 0,62°	60,1	1,3
Dicarbonsäure $(COOH)_2(CH_2)_{14}$ . .	43,7°	± 1,15°	125,4	0,8
	71,6°*)	± 1,04°	95,8	1,3
Dicarbonsäure $(COOH)_2(CH_2)_{16}$ . .	46,5°	± 2,18°	122,8	1,6
	82,3°*)	± 1,00°	82,6	1,5

*) ϑ für trockene Oberfläche.

molekularer Schichten verändert wird. Nietz[1]) hatte allerdings bei Paraffinen und Stearinsäure keine Veränderung von σ_{H_2O} feststellen können. Trotzdem wurde zuerst versucht, nach Heydweiller[2]), Siedentopf[3]) und Lohnstein[4]) aus der Abweichung der Tropfenform von der Kugelgestalt σ_{H_2O} zu berechnen. Die Tropfen waren dazu jedoch zu klein. Aus dem gleichen Grunde versagte eine von Dorsey[5]) angegebene ähnliche Methode. Es blieb nur noch die Möglichkeit, durch dauernde Kontrolle des Benetzungswinkels gegenüber einer Eichfläche die Gegenwart capillaraktiver Substanzen im Wasser festzustellen. Als Eichfläche diente eine (001)-Fläche eines Paraffinkristalls, die vorsichtig an den Tropfen parallel zur zu untersuchenden Oberfläche herangedrückt wurde. Bei keiner der untersuchten Oberflächen war eine Veränderung in dem Kontaktwinkel der Eichfläche zu beobachten, es wurde daher für σ_{H_2O} der Normalwert bei 20° C:

$$\sigma_{H_2O} = 72{,}8 \text{ dyn/cm}$$

angenommen.

[1]) A. H. Nietz, Journ. Physical Chem. **32**, 255 (1928).
[2]) A. Heydweiller, Wied. Ann. **65**, 311 (1898).
[3]) H. Siedentopf, Wied. Ann. **61**, 235 (1897).
[4]) Th. Lohnstein, Wied. Ann. **54**, 713 (1895); **53**, 1062 (1894).
[5]) N. E. Dorsey, Journ. Wash. Acad. Sci. **18**, 505 (1928).

Der mittlere Fehler von ϑ errechnet sich nach der bekannten Formel:

$$MF = \frac{\Sigma (\Delta \vartheta)^2}{n \cdot (n - 1)}, \qquad (7)$$

wobei n die Anzahl der Meßwerte bedeutet.

Der Fehler von W_A ergibt sich:

$$\Delta W_A = \Delta \sigma_{fl} (1 - \cos \vartheta) + \sigma_{fl} \cdot \sin \vartheta \cdot \Delta \vartheta . \qquad (8)$$

Wenn man σ_{fl} konstant annimmt, wird:

$$\Delta W_A = \sigma_{fl} \cdot \sin \vartheta \cdot \Delta \vartheta . \qquad (9)$$

ϑ ist in Bogenmaß einzusetzen. Der prozentige Fehler wird:

$$\frac{\Delta W_A}{W_A} \cdot 100\ \% . \qquad (10)$$

Diskussion.

Die Hauptfehlerquelle, die wohl auch die Streuung innerhalb der sicher gleichartigen Substanzen — wie etwa den Paraffinen und Cetylpalmitat — bedingt, ist, wie schon erwähnt, die verschiedene Güte der Oberfläche. Bei Cetylpalmitat trat dies besonders deutlich auf. Mikroskopisch ganz klare Flächen ergaben immer höhere Werte für ϑ als solche mit Rissen. Die Kristalle des Cetylpalmitats waren völlig klar, während die anderer Substanzen alle noch vereinzelte Risse und Spalten aufwiesen. Dementsprechend ist der für Cetylpalmitat gemessene Wert der Adhäsionsarbeit etwas kleiner als bei den Paraffinen. Stearinsäure aus polaren Lösungsmitteln zeigte stets sehr viel schlechtere Oberflächen als aus unpolaren Lösungsmitteln. Weiter ist nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß Reste Lösungsmittel — besonders Eisessig — adsorptiv bzw. capillaraktiv in den Rissen verbleiben, die selbst beim Trocknen im Hochvakuum bei ca. 50° C noch nicht verdampfen. Dadurch wird sicher eine stärker polare Oberfläche vorgetäuscht und die Adhäsionsarbeit zu hoch gefunden. Es besteht noch die Möglichkeit, daß sich die Reste der polaren Lösungsmittel im Wasser lösen und dessen Oberflächenspannung erniedrigen. Jedoch läßt die Kontrolle des Benetzungswinkels gegen Paraffin diese

Fehlerquelle ausschalten, die auch die Adhäsionsarbeit zu größeren Werten verfälschen würde.

Es ergibt sich aus den Beobachtungen für eine mit CH_3-Gruppen besetzte, rißfreie (001)-Fläche ein Wert:

$$W_A = 52 \text{ erg/cm}^2 .$$

Der für Stearinsäure aus Eisessig gefundene Wert: $W_A = 60 \text{ erg/cm}^2$ ist sicher zu hoch, der richtige Wert dürfte auch bei 50 bis 55 erg/cm² liegen. Die natürlich gewachsenen (001)-Flächen der Stearinsäure müssen daher in der Oberfläche ebenfalls CH_3-Gruppen haben, welcher Befund in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elektronenbeugungsuntersuchungen steht. Ein Einfluß des zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittels ist nicht feststellbar, ebenso scheinen Einflüsse der Kristallstruktur (Paraffin α und γ_1, Stearinsäure γ_1 und ε_2) geringfügig zu sein, so lange der von einer Gruppe eingenommene Flächeninhalt an Oberfläche nicht ganz beträchtlich verändert wird.

Der Unterschied im Benetzungswinkel benetzter und trockener Oberflächen war bei den mit CH_3-Gruppen besetzten Oberflächen so gering, daß er innerhalb der Meßfehler lag. Bei den Dicarbonsäuren ändert sich dies. Die Unterschiede zwischen $\vartheta_{\text{trockne Oberfläche}}$ und $\vartheta_{\text{benetzte Oberfläche}}$ betragen ca. 30° bis 35°. Es ist nun zu entscheiden, welcher Wert beim Vergleich als charakteristisch für die COOH-Gruppe zu betrachten ist. Nehmen wir an, daß die aktiven COOH-Gruppen adsorptiv Gasmengen gebunden halten, wird bei der trockenen Oberfläche ein zu kleines σ_{fest} wirksam, denn die Oberflächenspannung wird durch die Adsorption erniedrigt. Dementsprechend wird W_A zu niedrig gefunden. Bei der Benetzung wird entweder die Gasschicht verdrängt oder durch Wasser ersetzt, in dem sich das Gas löst. Falls ein solcher Austausch mit Wasser nicht vollständig verläuft — dieser Fall ist der wahrscheinlichste — würde W_A zu niedrig gefunden werden. Wenn die Gasschicht verdrängt wird, messen wir jedoch an der benetzten Oberfläche die für die COOH-Gruppe charakteristische Adhäsionsarbeit. Es folgt also, daß:

$$W_{A\,(\text{benetzt})} \gtrless W_A\,(\text{COOH}). \qquad (11)$$

Jedenfalls ergibt die vollkommen benetzte Oberfläche den richtigeren Wert des Benetzungswinkels. Es ist auf alle Fälle sicher unzulässig, $\vartheta_{advancing}$ und $\vartheta_{receding}$ zu mitteln, wie frühere Autoren vorschlugen.

Tabelle 6.

Substanz	ϑ	W_A erg/cm²	Autor
Paraffin	105°		W. H. Coghill u. C. O. Anderson[1])
Paraffin	106°57′		C. H. Bosanquet u. H. Hartley[2])
Paraffin	104°42′		R. Ablett[3])
Paraffin	105°	54	N. K. Adam und G. Jessop[4])
Stearinsäure	100° — 105°		Dieselben[4])
Stearinsäure (Kristallblättchen)	95°		Dieselben[4])
Stearinsäure	50° — 100°	120	Dieselben[4])
Paraffin	108°	49,9	A. H. Nietz[5])
Stearinsäure (an der Luft erhärtet)	106°	52,8	Derselbe[5])
Stearinsäure (unter H_2O erhärtet)	96°	65,2	Derselbe[5])
Stearinsäure (je nach Abkühlungsbedingungen)		39,7 bis 131	
Paraffin	105°		D. Talmud u. N. M. Lubman[6])
Paraffin	102,8° — 109,8°		G. L. Mack und D. A. Lee[7])
Paraffin	110,1° — 113,2°		R. N. Wenzel[8])
Paraffin	105,1°		E. Kneen und W. W. Benton[9])
Stearinsäure nicht polar	105°		Dieselben[9])
Stearinsäure polar	64°		Dieselben[9])

[1]) W. Petersen, Schwimmaufbereitung, 1936. W. H. Coghill und C. O. Anderson, Journ. Physical Chem. **22**, 237 (1918).

[2]) C. H. Bosanquet und H. Hartley, Philos. Magazine **42** (6) 456 (1921).

[3]) R. Ablett, Philos. Magazine **46**, 244 (1923).

[4]) Siehe z. B. N. K. Adam und G. Jessop, Journ. Chem. Soc. London **127**, 1863 (1925).

[5]) A. H. Nietz, Journ. Physical Chem. **32**, 255 (1928).

[6]) D. Talmud und N. M. Lubman, Ztschr. physik. Chem. (A), **148**, 227 (1930).

[7]) G. L. Mack und D. A. Lee, Journ. Physical Chem. **40**, 169 (1936).

[8]) R. N. Wenzel, Ind. engin. Chem. **28**, 988 (1936).

[9]) E. Kneen und W. W. Benton, Journ. Physical Chem. **41**, 1196 (1937).

Für die mit COOH-Gruppen besetzte (001)-Oberfläche der Dicarbonsäuren (ebenso für sogenannte invertierte Stearinsäure) gilt also:

$$W_A = 123 \text{ erg/cm}^2.$$

Tabelle 6 enthält eine Anzahl der bisher in der Literatur bekannt gewordenen Angaben. Leider ist, bis auf eine Messung von Adam an einem Stearinsäure-Kristallblättchen, nur mit polykristallinem Material gearbeitet worden, dazu noch fast nur an unpolaren Oberflächen. Größenordnungsmäßig stimmen die Werte für die Adhäsionsarbeit jedoch mit den an Einkristallflächen gefundenen Werten überein. Unter der Annahme, daß bei einem Schnitt senkrecht zur Blättchenebene eines polykristallinen Stearinsäure-Blocks die COOH-Gruppen in der Schnittfläche liegen, findet Adam auch einen Wert von 120 erg/cm² für die Adhäsionsarbeit. An sogenannter „invertierter" Stearinsäure werden niedrigere Werte gefunden als in der vorliegenden Untersuchung.

Abschätzung der Oberflächenspannung σ_{fest} und $\sigma_{fest/flüssig}$.

In den Adhäsionsarbeiten von Wasser gegen eine mit CH_3-Gruppen besetzte und eine mit COOH-Gruppen besetzte (001)-Fläche etwa von Stearinsäure ergeben sich also beträchtliche Unterschiede. Wenn es nun gelänge, eine der beiden Oberflächenspannungen, σ_{fest} oder $\sigma_{fest/flüssig}$, einzeln zu ermitteln, könnte aus der Dupréschen Gleichung die fehlende Größe sofort gefunden werden. Im folgenden soll dieser Versuch gemacht werden.

Die molare Sublimationswärme λ wird verbraucht, um ein Mol eines Stoffes in seine Moleküle aufzuteilen. Die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um einen Baustein aus dem Gitter zu entfernen, ist:

$$A^+ = \frac{\lambda}{N}. \qquad (12)$$

Wenn man diesem Baustein Kugel- oder Würfelsymmetrie zuschreiben kann, bedeutet

$$A' = \frac{\lambda}{3 \cdot N} \qquad (13)$$

die Arbeit, die bei der Verdampfung gegen die in einer Richtung wirkenden Kräfte geleistet wird. Bei der Spaltung eines Kristalls, der die vorausgesetzte Bedingung erfüllt, muß die Arbeit A geleistet werden.

$$A = 2\sigma \cdot F = \frac{\lambda}{3 \cdot N} \cdot z \cdot F. \qquad (14)$$

Dabei bedeuten:

σ = Oberflächenenergie der entstehenden Fläche,
F = Größe der Fläche,
z = Anzahl der in 1 cm² Oberfläche befindlichen Bausteine,
N = Loschmidtsche Zahl.

Die Gleichung (14) gilt, wenn man nur die Beiträge der nächsten Nachbarn zur kristallischen Bindung berücksichtigt. Nach Stranski[1]) beträgt jedoch dieser Beitrag ca. 96% der gesamten Bindungskräfte, so daß diese Vernachlässigung, die zudem noch abgeschätzt werden kann, zulässig erscheint. Für die Oberflächenenergie einer solchen Kristallfläche ergibt sich dann:

$$\sigma = \frac{\lambda \cdot z}{6 \cdot N}. \qquad (15)$$

Diese Formel dürfte die Oberflächenspannungen bei einatomigen Elementen, etwa den Metallen Cu, Ag, Au, annähernd wiedergegeben. Es ist jedoch ohne weiteres nicht zu erwarten, daß die Formel bei komplizierteren Stoffen noch eine mehr als qualitative Geltung besitzt. Trotzdem soll die Abschätzung für die hier untersuchten Oberflächen vorgenommen werden. Die Sublimationswärme λ ist, bei Beschränkung auf die Beiträge der obersten Schicht, nicht für das ganze lange Molekül einzusetzen, sondern nur für die Endgruppe. Als Näherung für die Sublimationswärme der Radikale kann diejenige von Methan (CH_4) und Ameisensäure (HCOOH) eingesetzt werden. Dabei ist zu beachten, daß die Sublimationswärmen auf Zimmertempera-

[1]) I. N. Stranski, Ztschr. physikal. Chem. (B) 38, 451 (1938).

tur zu extrapolieren sind. Für CH_4 ist der Temperaturgang bekannt[1]):

$$\lambda_T = 2{,}334 + 3{,}1 \cdot 10^{-3} T - 3{,}0 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ kcal/Mol},$$

$$\lambda_{293^0} = 0{,}6655 \text{ kcal/Mol}.$$

Die Sublimationswärme von HCOOH erhält man aus der Summe von Verdampfungs- und Schmelzwärme bei 0^0 und $8{,}25^0$, die in der Literatur angegeben sind[2]). Unter Annahme eines in beträchtlichem Gebiet linearen Temperaturganges errechnet sich die Sublimationswärme bei 293^0 K zu:

$$\lambda = 8{,}046 \text{ kcal/Mol}.$$

Die Berechnung der Größe z der Formel (14) ist in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7.

Substanz	Kristallform	Gitterkonstanten a(Å)	Gitterkonstanten b(Å)	Fläche einer Elementarzelle	$z \cdot 10^{16}$
$C_{30}H_{62}$	γ_1	5,577	7,482	42,5	0,0471
$C_{31}H_{64}$	α	4,97	7,49	37,3	0,0537
$C_{16}H_{33} \cdot OOC \cdot C_{15}H_{31}$	γ_1	5,61	7,42	41,6	0,0482
$C_{17}H_{35}COOH$ unpol. Lösungsm.	γ_1	5,62	7,54	42,4	0,0472
$C_{17}H_{35}COOH$ pol. Lösungsmittel	ε_2	9,46	4,96	46,9	0,0427
$COOH(CH_2)_{14}COOH$	ε_2	9,50	5,00	47,5	0,0422
$COOH(CH_2)_{16}COOH$	ε_2	7,60	4,92	48,0	0,0417

Bei exakter Berechnung von σ_{fest} muß die verschiedene Packungsdichte in der Oberfläche, die in den Schwankungen von z zum Ausdruck kommt, berücksichtigt werden. Es ist anzunehmen, daß bei engerer Packung der Moleküle σ_{fest} steigt; dies kommt in den Werten für die Adhäsionsarbeit (Tabelle 5) jedoch nicht zum Ausdruck. Wahrscheinlich steigt σ_{fest/H_2O} ebenfalls, so daß die Differenz sich nur unbedeutend ändert. Möglicherweise sind auch

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab. Erg.-Bd. III, S. 2715.

[2]) Siehe Landolt-Börnstein, loc. cit. Erg.-Bd. II, S. 1480, 1489 und 1490.

die anderen oben diskutierten Fehlerquellen so groß, daß eventuelle kleine systematische Änderungen in W_A dadurch verwischt werden.

Als Grundlage für die weitere Rechnung wird für die mit CH_3-Gruppen besetzte Oberfläche der mittlere Wert für die γ_1-Form

$$z_{CH_3} = 0{,}0475 \cdot 10^{16}$$

und für die polare Oberfläche der Wert der ε_2-Form eingesetzt:

$$z_{COOH} = 0{,}0422 \cdot 10^{16}.$$

Damit erhält man nach Gleichung (13) für die Oberflächenspannung der (001)-Flächen:

$$\sigma_{CH_3} = 3{,}7 \quad \text{erg/cm}^2,$$

$$\sigma_{COOH} = 39{,}25 \text{ erg/cm}^2.$$

Die Oberflächenspannung fest/flüssig errechnet man mit diesen Werten aus der Dupréschen Gleichung zu

$$\sigma_{CH_3/H_2O} = +\,24{,}5 \quad \text{erg/cm}^2,$$

$$\sigma_{COOH/H_2O} = -\,10{,}95 \text{ erg/cm}^2.$$

Es folgt, daß bei den mit COOH-Gruppen besetzten Oberflächen die Grenzflächenspannung bestrebt ist, die benetzte Fläche zu vergrößern, d. h. zwischen den Wassermolekülen und COOH-Gruppen bestehen stärkere Anziehungskräfte als zwischen CH_3 und H_2O. Das muß notwendig der Fall sein, denn die COOH-Gruppe ist ja hydrophil. Die Abschätzung ergibt demnach Werte für die festen Oberflächenspannungen, die zumindest in der richtigen Größenordnung liegen müssen. Mack[1]) hat eine ähnliche Abschätzungsmethode kurz angedeutet, ohne sie klar zu diskutieren. Die dort angegebenen Werte sind daher leider sehr unsicher.

Bestimmung der Oberflächenbesetzung aus der Adsorption radioaktiver Indicatoren.

Rein qualitativ ist es möglich, die Polarität einer Oberfläche — damit auch die Endgruppe — aus der Adsorption radioaktiver Substanzen zu bestimmen. Die verwendete Methode schließt sich der Ober-

[1]) E. Mack, Journ. Physical Chem. **41**, 221 (1937).

flächenbestimmungsmethode von Paneth und Vorwerk[1]) an. Die mit hochaktiven COOH-Gruppen besetzte Fläche wird in Berührung mit einer radioaktiven Salzlösung starke Chemosorption und damit höheres Adsorptionsvermögen als die gleiche mit CH_3-Gruppen besetzte Oberfläche zeigen.

Gearbeitet wurde in diesem Fall mit Kristallpulvern, die annähernd nur Teilchen gleicher Größe enthielten. Die unter dem Mikroskop gemessene Fläche der (001)-Ebenen betrug ca. 1,0 mm^2. Die Dicken der Kristalle wurden annähernd gleich gewählt. Dann wurden 10 mg der festen Substanzen mit einer wäßrigen Lösung von $Th(X)(NO_3)_2$ in Schliffgefäßen 4 min. geschüttelt und abgesaugt. In der Aktivität der Lösung war dadurch keine Änderung eingetreten. Es wurde daher die Aktivität der Kristalle im Blattelektroskop bestimmt. Th(X)[2]) wurde gewählt, weil es als Element der 2. Gruppe des periodischen Systems wenig Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen hat. Echte Adsorption ist jedoch nur bei echten Lösungen möglich. Eine Änderung des p_H-Wertes der Lösung, die die Kolloidbildung verhindert hätte, erschien nicht zulässig, da dann Salzbildung möglicherweise die Adsorptionsmessung verfälscht hätte.

Die Ergebnisse der Versuche enthält Tabelle 8.

Deutlich geht aus den Versuchsergebnissen hervor, daß die Dicarbonsäure immer höhere Aktivität und damit höhere Adsorptionsvermögen aufweist als Paraffin oder Stearinsäure. Nur die Dicarbonsäure hat also auf den (001)-Flächen die COOH-Gruppen in der Oberfläche, während der Stearinsäurekristall sich wie das Paraffin verhält.

Die Resultate der radioaktiven Methode sind hier wegen der zahlreichen Fehlermöglichkeiten offensichtlich nur qualitativ zu werten. Die Oberflächengüte beeinflußt diese Messungen außer-

[1]) F. Paneth und W. Vorwerk, Ztschr. physikal. Chem. **101**, 445 (1922).

[2]) Eine Lösung von Th(X) in HNO_3 wurde von Herrn Dr. Erbacher zur Verfügung gestellt, dem an dieser Stelle für die freundliche Überlassung gedankt sei.

Tabelle 8.

Vers.-Nr.	Substanz	Abfall des Elektroskopes bei 5 mg Substanz
1	Dicarbonsäure	2′ 26,95″
	Stearinsäure	3′ 33,5″
	Paraffin	3′ 35,5″
2	Dicarbonsäure	6′ 5″
	Stearinsäure	55′
	Paraffin	50′
3	Dicarbonsäure	12′ 33,5″
	Stearinsäure	23′ 30″
	Paraffin	25′ 15″
4	Dicarbonsäure	4′ 44″
	Stearinsäure	7′ 39″
	Paraffin	7′ 15″
5	Dicarbonsäure	3′ 59″
	Stearinsäure	5′ 18″
	Paraffin	5′ 14″
6	Dicarbonsäure	3′ 48″
	Stearinsäure	6′ 40″
	Paraffin	6′ 27″

ordentlich stark, und ideale Flächen konnten naturgemäß — da Pulver zur Verwendung kamen — nicht ausgesucht werden. Allerdings wurden bei den verwendeten kleinen Kristallen Risse und Unebenheiten verhältnismäßig wenig beobachtet.

Bei der Stearinsäure scheint der Einfluß der in den schmalen Seitenflächen der Blättchen liegenden COOH-Gruppen so gering zu sein, daß er bei dieser Meßmethode nicht zum Ausdruck kommt.

Zusammenfassung.

Die Messung der Adhäsionsarbeit einer Flüssigkeit gegen eine feste Oberfläche erweist sich gut brauchbar zur Bestimmung der Polarität der festen Oberfläche organischer Substanzen und damit der in der obersten Schicht vorhandenen Atomgruppen.

Weiter lassen sich bei diesen Substanzen näherungsweise die Grenzflächenspannungen fest-flüssig und fest-gasförmig abschätzen.

Auf Grund von Adsorptionsversuchen nach einer radioaktiven Methode konnte das nach der ersten Methode gefundene Ergebnis bestätigt werden.

Herrn Prof. Dr. Thiessen bin ich für die Anregung und Förderung der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Den Herren Dr. A. Lüttringhaus und Dr. Th. Schoon danke ich für mancherlei Hilfe, Herrn K. Werner für die sorgfältige Ausführung der Apparatur.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Januar 1940.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 1

II. Theoretische Grundlagen 2

III. Praktischer Teil

a) Herstellung des Kristallmaterials 5

b) Beschreibung der benutzten Versuchsanordnung 8

c) Methodisches. Meßfehler 9

d) Ergebnisse 15

e) Diskussion 21

IV. Abschätzung der Oberflächenspannung ϱ_{fest} und $\varrho_{fest/flüssig}$ 24

V. Bestimmung der Oberflächenbesetzung aus der Adsorption radioaktiver Indikatoren..... 27

VI. Zusammenfassung..... 29

Lebenslauf.

Ich, Elfriede Wilhemine Else Schoon geb. Herrmann, wurde am 10. Mai 1912 als Tochter des Postdirektors Paul Herrmann und seiner Ehefrau Else geb. Dammeier, zu Schneidemühl geboren. Ich besuchte von Ostern 1918 bis Ostern 1921 das Städtische Cecilien-Lyceum zu Berlin-Lichtenberg, von 1921 bis Ostern 1923 die Königin-Luise-Schule zu Berlin-Friedenau und ab 1923 die Viktoria-Luisen-Schule (Oberrealschulrichtung) zu Berlin-Wilmersdorf, wo ich Ostern 1931 das Abitur mit „Auszeichnung" bestand. Ab Sommer-Semester 1931 bezog ich die Universität Berlin, um mich dem Studium der Chemie, Physik und Mathematik zu widmen, zuerst mit dem Ziel, das philologische Staatsexamen abzulegen. Später entschloß ich mich, Chemikerin zu werden, und bestand das 1. (Februar 1935) und das 2. Verbandsexamen (April 1938) an dem Ersten Chemischen Institut der Universität. Meine Lehrer an den Berliner Hochschulen waren die Professoren: Dr. Schlenk, Dr. Tiede, Dr. Leuchs, Dr. Nernst, Dr. E. Schmidt, Dr. Westphal und Dr. Volmer an der Technischen Hochschule. Seit September 1936 arbeite ich im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem unter Prof. Dr. P. A. Thiessen zuerst als Werkstudentin, ab Frühjahr 1938 als Doktorandin.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig

Printed in Germany